

Kurze Mitteilungen

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Über die Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclopropan und 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclobutan mit Zink bzw. Natrium*

Summary

The reactions of the tetrabromocompounds I and VIII with zinc and sodium are described. I and VIII with zinc dust in aqueous ethanol give the hydrocarbons II, and IX, X respectively; with sodium in absolute dioxane they yield the hydrocarbons II, III, IV, V, VI, and IX, XII, XIII, XIV respectively.

Im Zuge unserer Arbeiten über spirozyklische Kohlenwasserstoffe mit Cyclopropan-Ringen^{1, 2, 3} und über trizyklische Verbindungen mit zwei gemeinsamen Kohlenstoffatomen^{4, 5, 6} schien uns die Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl- bzw. 1,1,2,2-Tetrakis-jodmethyl-cycloalkanen mit Zink, Natrium, Lithiumamalgam und Lithiumphenyl von Interesse, wodurch Zugang zu bei-

den Reihen möglich sein sollte. Für derartige Reaktionen sind drei Abläufe denkbar:

- 1,4-Eliminierung unter Fragmentierung (1) und Sekundärreaktionen, Gustavson- bzw. Freund-Reaktion zu spirozyklischen Kohlenwasserstoffen (2) und
- intramolekulare Wurtz-Reaktion zu Propellanen (3).

* Eingegangen am 3. April 1969.

¹ E. BUCHTA und W. MERK, *Liebigs Ann. Chem.* 695 (1966) 34.

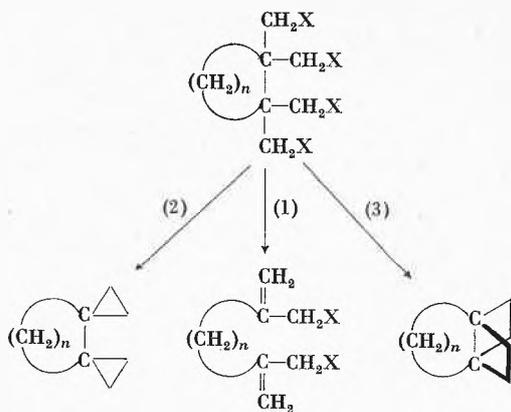
² E. BUCHTA und W. MERK, *Liebigs Ann. Chem.* 716 (1968) 106.

³ E. BUCHTA und W. MERK, *Chimia* 22 (1968) 193.

⁴ E. BUCHTA und S. BILLENSTEIN, *Liebigs Ann. Chem.* 702 (1967) 38.

⁵ E. BUCHTA und S. BILLENSTEIN, *Liebigs Ann. Chem.* 702 (1967) 51.

⁶ E. BUCHTA und A. KRÖNIGER, *Chimia* 22 (1968) 430.



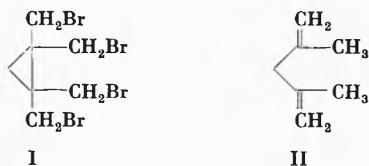
und Sekundärreaktionen; X = Br, J

Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclopropan (I) mit Zink

I wurde durch 11 stündiges Kochen von 1,1,2,2-Tetrakis-hydroxymethyl-cyclopropan-tetramesylat⁶ mit LiBr in trockenem Diäthylketon in 80prozentiger Ausbeute dargestellt.

E. BUCHTA und W. MERK¹ unterwarfen 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-spiro [2,4] heptan einer modifizierten⁷ Gustavson-Reaktion und erhielten in guter Ausbeute 1,1-Diisopropenyl-cyclopentan, dessen Bildung als 1,4-Eliminierung unter Fragmentierung und anschließende Reduktion der beiden restlichen CH₂Br-Gruppen gedeutet wurde

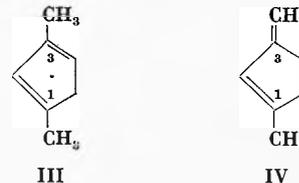
Bei der Umsetzung von I mit Zink unter analogen Bedingungen⁷ war der gleiche Reaktionsablauf unter Bildung von 2,4-Dimethyl-pentadien-(1,4) (II) zu erwarten, das wir auch in 84prozentiger Ausbeute erhielten.



Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclopropan (I) mit Natrium

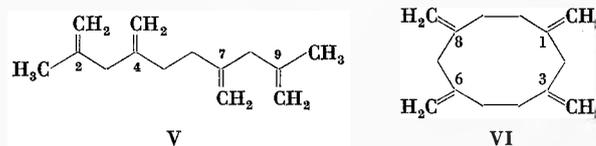
Die Reaktion wurde durch 10stündiges Erhitzen von I mit einem Überschuß an Natrium in absolutem Dioxan unter Rückfluß durchgeführt. Nach der Aufarbeitung wurden die einzelnen Fraktionen gaschromatographisch untersucht. Für die Abtrennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte waren vor allem die Fraktionen 90 bis 98°C und ein mentholartig riechendes Öl vom Sdp._{0,05} 52°C von Bedeutung. Durch präparative Gaschromatographie konnten aus der ersten Fraktion drei Kohlenwasserstoffe isoliert werden, die – in der Reihenfolge zunehmender Retentionszeit – als 2,4-Dimethyl-

pentadien-(1,4) (II), 1,3-Dimethyl-cyclopentadien-(1,3)- (III) und 1-Methyl-3-methylen-cyclopenten-(1) (IV) identifiziert wurden. Ein weiterer Kohlenwasserstoff, der im Gaschromatogramm zwischen II und III erscheint, konnte wegen zu geringer Menge nicht eindeutig zugeordnet werden.

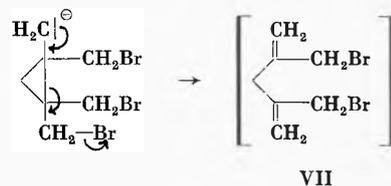


Charakteristisch am Massenspektrum von IV ist, daß die Fragmentierung zu aromatischen Bruchstücken führt. Der Molekülpeak liegt bei 94 m/e. Ein Zerfallsweg führt zum Tropylium-Ion: $M^+ \xrightarrow{-H} 93 \text{ m/e} \xrightarrow{-H_2} 91 \text{ m/e}$ (metastabiler Peak bei 89 m/e), der andere zum Phenyl-Ion: $M^+ \xrightarrow{-CH_3} 79 \text{ m/e}$ (metastabiler Peak bei 66,5 m/e) $\xrightarrow{-H_2} 77 \text{ m/e}$.

Die beiden, aus der Fraktion von 52°C/0,05 Torr isolierten Kohlenwasserstoffe konnten als 2,4,7,9-Tetramethylen-decan (V) und 1,3,6,8-Tetramethylen-cyclo-decan (VI) identifiziert werden. V und VI entstehen in 0,6- bzw. 15prozentiger Ausbeute.



Es stellt sich nun die Frage nach der Entstehung von II, III, IV, V und VI. Sie können alle als Folgeprodukte des aus I primär gebildeten 2,4-Bis-brommethyl-pentadien-(1,4) (VII) gedeutet werden.



II bildet sich aus VII durch Reduktion der beiden CH₂Br-Gruppen, V durch Wurtz-Reaktion mit einem zweiten Molekül VII und anschließende Reduktion der beiden ω,ω'-ständigen CH₂Br-Gruppen und VI durch doppelte Wurtz-Reaktion zweier Moleküle VII.

Als Zwischenstufe für die Bildung von III und IV ist 1,3-Bismethylen-cyclopentan anzunehmen, das durch intramolekulare Wurtz-Reaktion von VII entsteht und sich unter den Reaktionsbedingungen vollständig zu III und IV isomerisiert.

⁷ D. E. APPLEQUIST, G. F. FANTA und B. W. HENRIKSON, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 1715.

Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclobutan (VIII) mit Zink

Ziel dieser Umsetzung war das Dispiro [2,2,2,0] octan (X). Zwei Vertreter dieser interessanten Reihe von Dispiranen wurden kürzlich dargestellt: die X entsprechende ungesättigte Verbindung, das Dispiro [2,2,2,0] octen-(4)⁸ und das Dispiro [2,4,2,0] decen-(5)⁹.

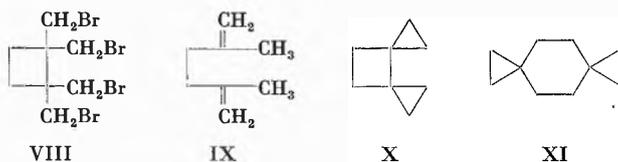
Die Reaktion von VIII⁴ mit Zinkstaub wurde durch 5 stündiges Kochen in wäßrigem Äthanol durchgeführt. Nach Aufarbeitung wurden durch präparative Gaschromatographie drei Kohlenwasserstoffe isoliert, die – in der Reihenfolge zunehmender Retentionszeit – als 2,5-Dimethyl-hexadien-(1,5) (IX), Dispiro [2,2,2,0] octan (X) und Dispiro [2,2,2,2] decan (XI) identifiziert wurden.

Das NMR-Spektrum von X zeigt ein Singulett bei $\tau = 7,79$ für die vier Cyclobutan-Protonen und das Multipllett eines A₂B₂-Systems von $\tau = 9,58$ bis 10,00 (Schwerpunkt bei $\tau = 9,79$) für die acht Cyclopropan-Protonen.

IX entsteht analog II durch 1,4-Eliminierung unter Fragmentierung und anschließende Reduktion der beiden CH₂Br-Gruppen.

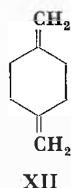
X bildet sich aus VIII durch zweifache Gustavson-Reaktion. IX und X entstehen im Verhältnis etwa 1 : 5,5.

Das in sehr geringer Menge anfallende XI bildet sich durch doppelte Gustavson-Reaktion aus 1,1,4,4-Tetrakis-brommethyl-cyclohexan, das als Verunreinigung in VIII⁴ enthalten ist.

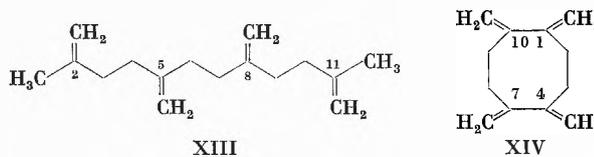


Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclobutan (VIII) mit Natrium

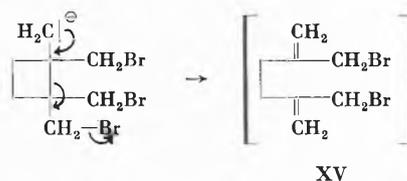
Die Komponenten wurden durch 10stündiges Erhitzen unter Rückfluß in absolutem Dioxan zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung waren die Fraktionen 82 bis 100°C und 90°C/0,1 Torr von Bedeutung. Aus der ersten Fraktion wurden zwei Kohlenwasserstoffe isoliert und als IX und 1,4-Bismethylen-cyclohexan (XII) identifiziert.



Die beiden aus Fraktion 90°C/0,1 Torr isolierten Kohlenwasserstoffe waren 2,5,8,11-Tetramethylen-dodecan-(XIII) und 1,4,7,10-Tetramethylen-cyclododecan (XIV), die in 1,3- bzw. 10prozentiger Ausbeute entstehen.



IX, XII, XIII und XIV können als Folgeprodukte des durch 1,4-Eliminierung unter Fragmentierung aus VIII gebildeten 2,5-Bis-brommethyl-hexadien-(1,5) (XV) aufgefaßt werden.



IX entsteht aus XV durch Reduktion der beiden CH₂Br-Gruppen, XII durch intramolekulare Wurtz-Reaktion, XIII durch Wurtz-Reaktion mit einem zweiten Molekül XV und anschließende Reduktion der beiden ω, ω' -ständigen CH₂Br-Gruppen und XIV durch doppelte Wurtz-Reaktion zweier Moleküle XV.

Experimenteller Teil

1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclopropan (I)

10 g 1,1,2,2-Tetrakis-hydroxymethyl-cyclopropan-tetraemethylat⁶ und 12 g LiBr werden in 250 cm³ Diäthylketon 11 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen saugt man das Lithiummesylat ab und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen, 2 mal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Äthers kristallisiert I beim Abkühlen. Man kristallisiert aus Petroläther um, wobei man beim erstenmal zur Entfärbung Tierkohle zusetzt. 7 g (80% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 117 bis 118°C.

Analyse: C₇H₁₀Br₄ (MG: 413,8). Ber.: C 20,32, H 2,44, Br 77,24; gef.: C 20,04, H 2,65, Br 77,21.

NMR-Spektren (CDCl₃): $\tau = 6,26$ (AB-Quartett, $J_{AB} = 11,3$ Hz) (8H, CH₂Br); $\tau = 8,71$ (s) (2H, Cyclopropan-CH₂).

1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclopropan (I) und Zink

In einem 250-cm³-Vierhalskolben werden 31 g Dinatrium-dihydrogen-äthylendiamin-tetraacetat, 7 g Zinkstaub und die Lösung von 9,6 g NaOH und 0,7 g NaJ in 40 cm³ Wasser und 80 cm³ Äthanol unter Rühren zum Sieden erhitzt. Es wird ein schwacher Stickstoffstrom über das Reaktionsgemisch geleitet und die beiden, an dem Rückflußkühler angeschlossenen Kühlfallen mit Aceton/CO₂ bzw. flüssigem Stickstoff gekühlt. Es werden 11 g I langsam zugegeben, und dann wird noch 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die erste Kühlfalle wird mit wenig gekühlter, gesättigter NaCl-Lösung versetzt, worauf eine Kohlenwasserstoff-Phase die NaCl-Lösung überschichtet. Mit etwa der gleichen Menge Äther wie Kohlenwasserstoff wird die zwei-

⁸ W. R. DOLBIER jr., D. LOMAS und P. TARRANT, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 3594.

⁹ J. ALTMAN, E. BABAD, J. PUCKANAT, N. RESHEF und D. GINSBURG, *Tetrahedron* [London] 24 (1968) 975.

te Kühlfalle ausgespült und in die erste gegeben. Diese wird verschlossen und gut durchgeschüttelt. Die Ätherlösung wird mit einer Pipette abgesaugt und nach Trocknen über Sikkon-Fluka über einem Stückchen Natrium destilliert. Die Lösung enthält 2,15 g (84% der Theorie) 2,4-Dimethyl-pentadien-(1,4) (II) und 0,16 g Nebenprodukt. Das am Autoprep abgetrennte II wird über einem Stückchen Natrium destilliert; Sdp. 62°C. Gaschromatographie: Säulentemperatur F&M 80°C; Autoprep 60°C.

Analyse: C_7H_{12} (MG: 96,2). Ber.: C 87,42, H 12,58; gef.: C 87,39, H 12,42.

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 5,32$ (m) (4H); $\tau = 7,35$ (s, breit) (2H); $\tau = 8,36$ (t, $J = 1,2$ Hz) (6H).

1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclopropan (I) und Natrium

In einem 500-cm³-Dreihalskolben werden 8,5 g Natrium in 70 cm³ absolutem Dioxan granuliert. Dazu läßt man unter kräftigem Rühren und in Stickstoffatmosphäre 17 g I in 100 cm³ absolutem Dioxan innerhalb einer Stunde zutropfen und kocht noch 10 Stunden unter Rückfluß. Anschließend wird das überschüssige Natrium unter Kühlung mit Eis/NaCl mit Methanol zersetzt und der Kolbeninhalt in etwa 600 cm³ Wasser gegossen. Man schüttelt 2mal mit Äther aus, wäscht die Ätherphase sorgfältig mit Wasser und trocknet über $CaCl_2$. Anderntags dekantiert man vom $CaCl_2$, preßt in die Ätherlösung Natrium ein, filtriert nach Beendigung der Gasentwicklung und zieht den Äther langsam über eine Drehbandkolonne ab. Die zurückbleibende Lösung wird in einem Claisen-Kolben destilliert; es werden 5 Fraktionen aufgefangen.

Zur präparativen Gaschromatographie wird Fraktion 3 (Sdp. 90 bis 98°C) verwendet. Beim Aufbewahren im Kühlschrank kristallisiert das Dioxan aus, und die überstehende, an Kohlenwasserstoffen angereicherte Lösung wird gespritzt.

Säulentemperatur F&M 90°C; Autoprep 60°C.

2,4-Dimethyl-pentadien-(1,4) (II)

Es stimmt in Retentionszeit und IR-Spektrum mit dem aus der Reaktion von I und Zink erhaltenen II überein.

1,3-Dimethyl-cyclopentadien-(1,3) (III), C_7H_{10} (MG: 94,2)

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 4,14$ (m) (1H, $-CH=C$); $\tau = 4,36$ (m) (1H, $-CH=C$); $\tau = 7,29$ (m) (2H, Cyclopentadien- CH_2 -Protonen); $\tau = 8,02$ (d, $J = 2$ Hz) und $\tau = 8,13$ (q, $J = 2$ Hz) (6H, $CH_3-C=C$).

1-Methyl-3-methylen-cyclopenten-(1) (IV)

Analyse: C_7H_{10} (MG: 94,2). Ber.: C 89,29, H 10,71; gef.: C 89,48, H 10,60.

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 4,25$ (s, breit) (1H, $-CH=C$); $\tau = 5,42$ und $5,51$ (s, breit) (2H, $H_2C=C$); $\tau = 7,58$ (m) (4H, Cyclopenten- CH_2); $\tau = 8,20$ (s, breit) (3H, $H_3C-C=C$).

Massenspektrum: 94, 93, 91, 79, 77 m/e.

Fraktion 5 (Sdp._{0,05} 52°C) wird am Autoprep bei einer Säulentemperatur von 165°C getrennt.

2,4,7,9-Tetramethylen-decan (V), $C_{14}H_{22}$ (MG: 190,3)

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 5,26$ (s, breit) (8H); $\tau = 7,30$ (s) (4H); $\tau = 7,92$ (s) (4H); $\tau = 8,36$ (s) (6H).

Massenspektrum: Molekülpeak 190 m/e.

1,3,6,8-Tetramethylen-cyclodecan (VI); Sdp._{0,01} 65°C

Analyse: $C_{14}H_{20}$ (MG: 188,3). Ber.: C 89,29, H 10,71; gef.: C 88,97, H 10,90.

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 5,20$ (s) (8H); $\tau = 7,21$ (s) (4H); $\tau = 7,72$ (s) (8H).

Massenspektrum: Molekülpeak 188 m/e.

1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclobutan (VIII) und Zink

In einem 250-cm³-Dreihalskolben werden 10 g Zinkstaub in 40 cm³ Äthanol und 5 cm³ Wasser suspendiert. Man erhitzt zum Sieden und läßt eine warme Lösung von 4 g VIII⁴ in 20 cm³ Äthanol zutropfen. Anschließend wird 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt und nach Kühlung mit Eiswasser der Zinkstaub abfiltriert. Das Filtrat gießt man in 200 cm³ Wasser, extrahiert 3mal mit Äther und wäscht die vereinigten Ätherphasen mit Wasser. Nach Trocknen über $CaCl_2$ wird dekantiert und in die Ätherlösung Natrium eingepreßt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird filtriert und der Äther über eine Vigreux-Kolonne langsam abgezogen. Die verbleibende Lösung wird in einem Claisen-Kolben über einem Stückchen Natrium destilliert.

Fraktion 1 (Sdp. 36 bis 91°C) enthält IX und X.

Fraktion 2 (Sdp. 91 bis 110°C) enthält IX, X und XI.

Gaschromatographie: Säulentemperatur F&M 80°C; Autoprep 90°C.

2,5-Dimethyl-hexadien-(1,5) (IX), C_8H_{14} (MG: 110,2)

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 5,36$ (s) (4H); $\tau = 7,89$ (s) (4H); $\tau = 8,28$ (s) (6H).

Dispiro [2,2,2,0] octan (X); Sdp. 115°C

Analyse: C_8H_{12} (MG: 108,2). Ber.: C 88,82, H 11,18; gef.: C 89,00, H 11,20.

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 7,79$ (s) (4H, Cyclobutan-Protonen); $\tau = 9,79$ (A_2B_2 -Multipllett) 8H, Cyclopropan-Protonen).

Dispiro [2,2,2,2] decan (XI), $C_{10}H_{16}$ (MG: 136,2)

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 8,68$ (s) (8H, Cyclohexan-Protonen) $\tau = 9,78$ (s) (8H, Cyclopropan-Protonen).

1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclobutan (VIII) und Natrium

In einem 1-Liter-Dreihalskolben werden - wie bei der Umsetzung von I mit Natrium beschrieben - 10 g Natrium in 100 cm³ absolutem Dioxan granuliert. Man läßt 20 g VIII⁴ in 200 cm³ absolutem Dioxan zutropfen und arbeitet analog weiter. Nach der Destillation erhält man 5 Fraktionen.

Gaschromatographie: Für die Fraktionen 1 bis 4 (Sdp. 40 bis 63°C, Sdp. 63 bis 82°C, Sdp. 82 bis 100°C, Sdp.₁₁₅ 53 bis 56°C) Säulentemperatur F&M 70°C, Autoprep 70°C. Für Fraktion 5 (Sdp._{0,1} 90°C) Säulentemperatur F&M 190°C; Autoprep 185°C.

2,5-Dimethyl-hexadien-(1,5) (IX), C_8H_{14} (MG: 110,2)

Es ist in Retentionszeit und NMR-Spektrum mit dem aus der Reaktion von VIII und Zink erhaltenen IX identisch.

1,4-Bismethylen-cyclohexan (XII)

Analyse: C_8H_{12} (MG: 108,2). Ber.: C 88,82, H 11,18; gef.: C 88,60, H 11,30.

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 5,27$ (s) (4H); $\tau = 7,76$ (s) (8H).

2,5,8,11-Tetramethylen-dodecan (XIII), $C_{16}H_{26}$
(MG: 218,4)

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 5,35$ und $5,40$ (s) (8H); $\tau = 7,92$ (s) (12H); $\tau = 8,31$ (t, $J = 1$ Hz) (6H).

Massenspektrum: Molekülpeak 218 m/e.

1,4,7,10-Tetramethylen-cyclododecan (XIV)

Analyse: $C_{16}H_{24}$ (MG: 216,4). Ber.: C 88,82, H 11,18; gef.: C 88,81, H 11,30.

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 5,30$ (s) (8H); $\tau = 7,86$ (s) (16H).

Massenspektrum: Molekülpeak 216 m/e.

Für die Aufnahme der NMR- und Massenspektren danken wir Herrn Dr. K. GEIBEL und Herrn Dr. R. KUNSTMANN herzlich. ARNO KRÖNIGER dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium. Unser Dank gilt außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeiten.

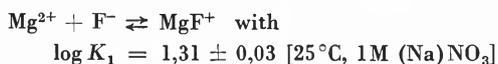
EMIL BUCHTA und ARNO KRÖNIGER

Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg (BRD)

Potentiometrische Untersuchung der Komplexbildung im System $Mg^{2+} - F^- - H_2O^*$

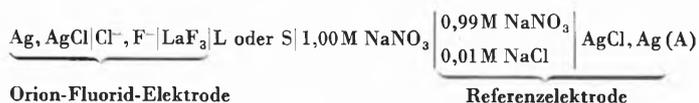
Summary

The complex formation in the system $Mg^{2+} - F^- - H_2O$ has been investigated by means of a fluoride ion-sensitive membrane electrode. The experimental data can be explained by assuming the equilibrium



Zur potentiometrischen Untersuchung der Zusammensetzung und Stabilität von Fluoro-Komplexen benötigt man Elektroden, die auf Fluoridionen reversibel ansprechen. Vor einigen Jahren entwickelten FRANT und ROSS¹ eine fluoridspezifische Membranelektrode, die gegenüber den früher verwendeten Halbzellen^{2,3,4} ($Pb-Hg$, PbF_2/F^- und Pt/Fe^{2+} , Fe^{III} , F^-) wesentliche Vorteile besitzt. Mit der Fluorid-Membran-Elektrode kann man bei Temperaturen von -5 bis $+100^\circ C$ in einem pH-Bereich zwischen 1 und 8,5 Fluoridkonzentrationen bis zu $10^{-6} M$ bestimmen⁵. Die Handhabung ist einfach und entspricht der einer Glaselektrode zur pH-Messung.

In der vorliegenden Arbeit wurde geprüft, ob die mit der Fluorid-Membran-Elektrode (Orion research model 94-04) erzielbare Genauigkeit ausreicht, um die relativ schwachen Komplexe⁶ im System $Mg^{2+} - F^- - H_2O$ quantitativ zu erfassen. Dazu wurde die EMK der Kette



bei $25^\circ C$ mit einem Digitalvoltmeter (Dynamco 2022 S, Genauigkeit 0,01 mV) gemessen.

* Eingegangen am 21. April 1969.

¹ M. S. FRANT und J. W. ROSS, *Science* 154 (1966) 1553.

² C. BROSSET, Diss. Stockholm 1942. C. BROSSET et al., *Svensk Kem. Tidskr.* 54 (1942) 185, 55 (1943) 101, 335.

³ R. W. IVETT und T. DEVRIES, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 2821. H. H. BROENE und T. DEVRIES, *ibid.* 69 (1947) 1644.

⁴ P. SCHINDLER und M. REINERT, *Chimia* 15 (1961) 534.

⁵ J. J. LINGANE, *Anal. Chem.* 39 (1967) 881.

⁶ R. E. CONNICK und M. S. TSAO, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 5311.

Die Lösungen L bzw. S hatten folgende Zusammensetzung:

L: $[F^-] = a M$, $[NO_3^-] = (1,00 - a)$, $[Na^+] = 1,00 M$

S: $[F^-]_{tot} = A M$, $[NO_3^-] = (1,00 - A) M$

$[Mg^{2+}]_{tot} = B M$, $[Na^+] = (1,00 - 2B) M$

Die praktisch konstante Nitrat-Konzentration gewährleistet eine Konstanz der Aktivitätskoeffizienten, und die Nernstsche Gleichung für Kette (A) erhält die einfache Form (mV, 25°)

$$E = E_0 - 59,16 \log [F^-] + E_j. \quad (1)$$

In einer ersten Versuchsreihe wurden Lösungen L untersucht. Die Potentiale stellten sich rasch ein, und nach 15 Minuten wurde ein konstanter E -Wert beobachtet. Der berechnete E_0 -Wert war im untersuchten Bereich ($10^{-4} M < a < 2 \cdot 10^{-3} M$) von der F^- -Konzentration unabhängig. Daraus schließen wir, daß das Diffusionspotential E_j zwischen L und der Salzbrücke vernachlässigbar ist. In der zweiten Versuchsreihe wurden Lösungen S gemessen; mit bekanntem E_0 läßt sich aus den gemessenen E -Werten die Konzentration a der freien F^- -Ionen ermitteln.

Aus den experimentellen Parametern (A, a und B) erhält man die Bildungsgröße Z.

$$Z = \frac{A - a}{B} = \frac{\sum_p^p \sum_q^q [Mg_p F_q^{(2p-q)+}]}{[Mg^{2+}] + \sum_p^p \sum_q^q p [Mg_p F_q^{(2p-q)+}]} \quad (2)$$

Wegen der geringen Löslichkeit von MgF_2 ($\log K_{s0} \sim -7,6$ in $1 M NaNO_3$ bei $25^\circ C$) ist der Meßbereich mit $Z \lesssim 2 \cdot 10^{-2}$ beschränkt. In Abb. 1 ist Z als Funktion von $\log [F^-]$ dargestellt. Wie man sieht, ist Z unabhängig von B, dies beweist die Abwesenheit von polynuklearen Mg-Fluoro-Komplexen. Sämtliche experimentellen Da-

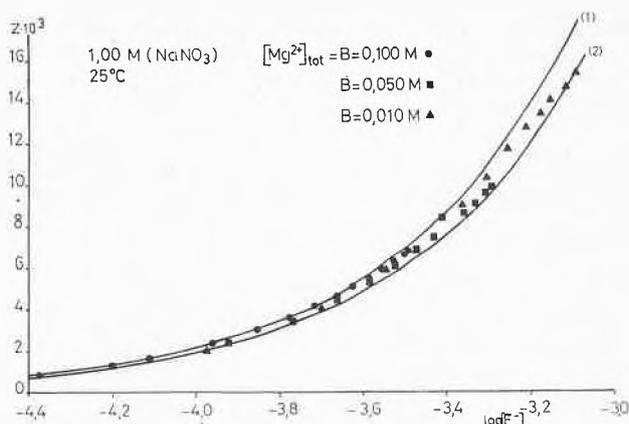


Abb. 1. Z , Mittlere Anzahl von Fluorid-Liganden, gebunden an Mg^{2+} als Zentralion, in Abhängigkeit von $\log [F^-]$. Kurve (1) wurde mit $\log K_1 = \log [MgF^+] [Mg^{2+}]^{-1} [F^-]^{-1} = 1,34$, Kurve (2) mit $\log K_1 = 1,28$ berechnet

ten sind innerhalb der Fehlergrenzen konsistent mit der Annahme, daß nur der 1 : 1 Komplex, MgF^+ , gebildet wird.

Gl. (2) vereinfacht sich dann zu

$$Z = \frac{[MgF^+]}{[Mg^{2+}] + [MgF^+]} = \frac{K_1 [F^-]}{1 + K_1 [F^-]}, \quad (3)$$

$$K_1 = [MgF^+] [Mg^{2+}]^{-1} [F^-]^{-1}.$$

Zur Ermittlung der Stabilitätskonstante K_1 wurde die Modellfunktion $a(1+a)^{-1}$ gegen $\log a = \log K_1 [F^-]$ aufgetragen und mit den gemessenen Werten Z , $\log [F^-]$ zur Deckung gebracht⁷.

Man erhält

$$\begin{aligned} \log K_1 &= \log [MgF^+] [Mg^{2+}]^{-1} [F^-]^{-1} \\ &= 1,31 \pm 0,03 [25^\circ C, 1 M NaNO_3] \end{aligned}$$

in guter Übereinstimmung mit dem von CONNICK und TSAO⁶ gefundenen Wert ($\log K_1 = 1,30$, $25^\circ C$, $0,5 M NaClO_4$). Die Orion-Fluorid-Elektrode scheint sich demnach recht gut zur Untersuchung schwacher Fluorokomplexe zu eignen.

Dem Schweizerischen Nationalfonds sei für finanzielle Unterstützung bestens gedankt (Projekt Nr. 4951.2).

H. GAMSJÄGER, P. SCHINDLER und B. KLEINERT

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

⁷ L. G. SILLÉN, *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 186.

Photoreaktionen von 1-Alkyl-benztriazolen mit Aromaten*

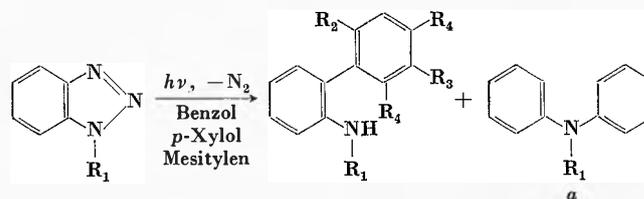
Summary

1-Alkyl-benztriazole, in different aromatic solvents and irradiated with a high pressure mercury lamp gave, after loss of nitrogen, alkylaminobiphenyl diradicals, which combine with the solvent to form *o*-alkylamino-biphenyls. However, 1-vinylbenztriazole irradiated under the same condition formed indole.

Im Hinblick auf kürzlich veröffentlichte Arbeiten über photochemische Transformationen von Benztriazolen^{1,2} und Naphtho[1,8-de]-triazin³ möchten wir kurz über neue intermolekulare Photoreaktionen von 1-Alkyl-benztriazolen berichten.

Bestrahlung der Benztriazole 1 bis 3 in Benzol mit einer Quecksilberhochdrucklampe und einem wäßrigen Nickelsulfatfilter (durchlässig zwischen 225 und 325 nm)** bei 15 bis 17° unter Argon führte zu den *o*-Aminobiphenylen 4 bis 6. Die Ausbeuten betragen 8 bis 10% bzw. 50 bis 90%, bezogen auf umgesetztes Benztriazol. Die isomeren Diphenylaminderivate *a* entstanden nicht. Die Benztriazole 2, 3, 7, 8 gaben bei der Bestrahlung in *p*-Xylol in ähnlichen Ausbeuten die Produkte 9 bis 12.

Das *o*-Aminobiphenylderivat 13 resultierte bei der Bestrahlung von 2 in Mesitylen. 2, bestrahlt in Toluol, Anisol, Fluorbenzol und Benzonnitril, gab entsprechende Isomerengemische. In Nitrobenzol erfolgte hingegen keine Reaktion.



- | | | |
|--------------------|----------------------|-----------------------------|
| 1 $R_1 = H$ | 4 $R_1 = H,$ | $R_2 = R_3 = R_4 = H$ |
| 2 $R_1 = CH_3$ | 5 $R_1 = CH_3,$ | $R_2 = R_3 = R_4 = H$ |
| 3 $R_1 = CH_2O$ | 6 $R_1 = CH_2O,$ | $R_2 = R_3 = R_4 = H$ |
| 7 $R_1 = CH_2CH_3$ | 9 $R_1 = CH_3,$ | $R_2 = R_3 = CH_3, R_4 = H$ |
| 8 $R_1 = CH_2O_2$ | 10 $R_1 = CH_2O,$ | $R_2 = R_3 = CH_3, R_4 = H$ |
| | 11 $R_1 = CH_2CH_3,$ | $R_2 = R_3 = CH_3, R_4 = H$ |
| | 12 $R_1 = CH_2O_2,$ | $R_2 = R_3 = CH_3, R_4 = H$ |
| | 13 $R_1 = CH_3,$ | $R_2 = R_4 = CH_3, R_3 = H$ |

* Eingegangen am 3. Mai 1969. 12. Mitteilung über Photoreaktionen von Heterozyklen; 11. Mitteilung: *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1628.

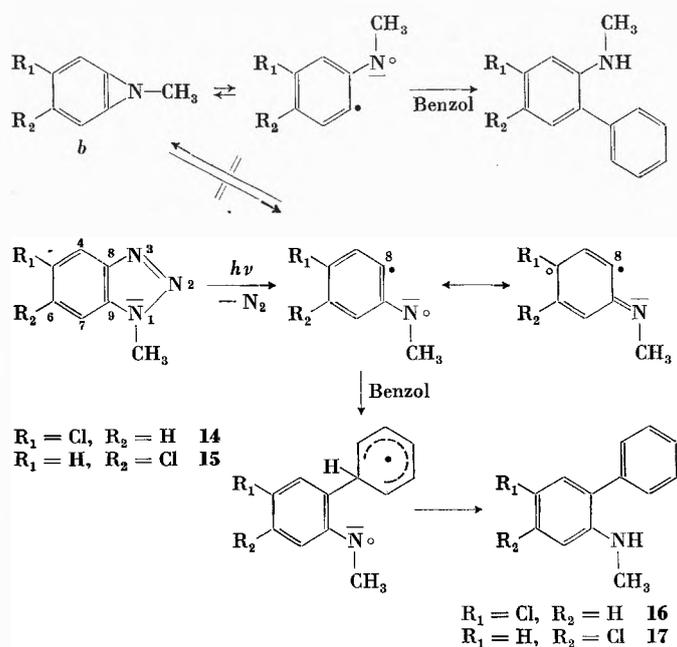
** Ohne Filterlösung sind die Ausbeuten wesentlich geringer.

¹ E. M. BURGESS, R. CARITHERS und L. McCULLAGH, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 1923.

² A. J. HUBERT, *Chem. Comm.* 1969, 328.

³ P. FLOWERDAY und M. J. PERKINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 1035.

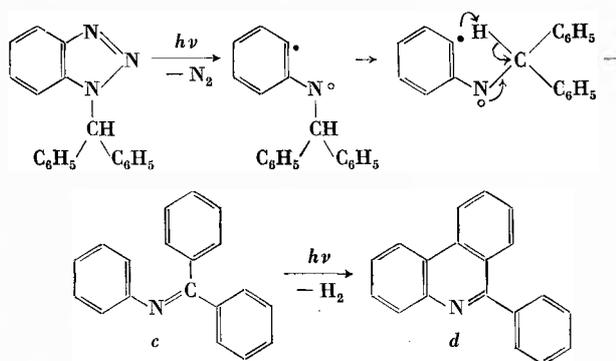
Es ist wahrscheinlich, daß die genannten Photoprodukte auf dem unten aufgeführten Weg entstehen. Die geringere Reaktivität des N-Radikals gegenüber dem C-Radikal (Stellung 8) kann zum Teil wohl auf die Delokalisation des ersteren im angegebenen Sinne zurückgeführt werden.



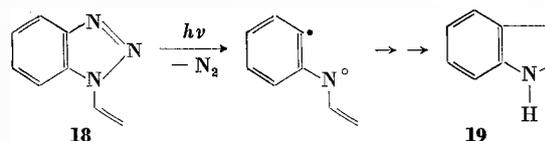
Die Nichtintervention eines 1-Methyl-benz-azirin *b* folgt aus der Beobachtung, daß 5-Chlor-1-methylbenzotriazol (14) und das isomere 6-Chlorderivat (15) bei der Bestrahlung in Benzol jeweils nur ein Photoprodukt liefern, und zwar 16 aus 14 bzw. 17 aus 15*. Eine Photoumwandlung $14 \rightleftharpoons 15$ findet nicht statt. Ebenfalls wurde in dem postulierten Diradikal keine intramolekulare H-Verschiebung beobachtet. Im Falle des Benzotriazols 8 würde dabei das Azomethinderivat *c* bzw. eventuell dessen Photozyklisierungsprodukt *d*⁴ entstehen.

* Bestrahlung von 3-H-Indazolen liefert u. a. Benzocyclopropene: R. ANET und F. L. ANET, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 525.

⁴ F. B. MALLORY und C. S. WOOD, *Tetrahedron Letters* 1965, 2643.



Eine interessante, zur Zeit intensiv studierte intramolekulare Variante der oben geschilderten Photoreaktionen stellt die Umwandlung des 1-Vinylbenzotriazols (18) in Indol (19) dar.



Im Gegensatz zu den 1-Alkylbenzotriazolen sind 2-Methyl- und 2-Äthylbenzotriazol in Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Äthern und wäßrigen Mineralsäuren photostabil.

Die Strukturen der Reaktionsprodukte wurden durch Analysen, spektroskopische Daten und zum Teil durch Vergleich mit authentischen Präparaten gesichert.

Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt. Wir danken Herrn cand. chem. H. BREITSCHMID für experimentelle Mitarbeit.

M. MÄRKY, TH. DOPPLER, H.-J. HANSEN
und H. SCHMID

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich